

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-026580

(43)Date of publication of application : 29.01.2004

(51)Int.Cl.

C03C 4/08
C03C 3/062
C03C 3/068
C03C 3/095
C03C 4/02
G02B 1/00
G02B 5/22

(21)Application number : 2002-186216

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.2002

(72)Inventor : KURIYAMA NOBUYA

(54) COLORED GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass for a WDM(wave-length division multiplexing) optical filter which does not need a long time heating under a high temperature in manufacturing and is excellent in the processability as glass and the visibility.

SOLUTION: The glass is for a WDM optical filter on the surface of which a multilayer film for band pass is formed. It is composed of SiO₂ of 35-55, Al₂O₃ of 0-20, B₂O₃ of 0-10, TiO₂ of 1-35, CeO₂ of 1-15, Li₂O of 0-10, Na₂O of 5-25, and K₂O of 0-20 each in terms of wt.% and has an average thermal expansion coefficient at 50-150° C of 100-130 × 10⁻⁷/° C, Young's modulus of ≥75 GPa, an optical absorption edge in a visible light range, and an internal transmittance at wave-length of 1,300 nm/plate thickness of 1 mm of ≥90%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26580

(P2004-26580A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C03C 4/08
C03C 3/062
C03C 3/068
C03C 3/095
C03C 4/02

C03C 4/08
C03C 3/062
C03C 3/068
C03C 3/095
C03C 4/02

2H048
4G062

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-186216 (P2002-186216)

(22) 出願日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

(72) 発明者 栗山 延也

三重県松阪市大口町1510番地 セント
ラル硝子株式会社硝子研究所内

Fターム(参考) 2H048 CA05 CA06 CA13 CA17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色ガラス

(57) 【要約】

【課題】 作製時に高温下で長時間の加熱を必要とせず、またガラスとした後も加工性が良く、視認性にも優れたWDM光フィルター用ガラスを提供する。

【解決手段】 表面にバンドパス用多層膜を形成するWDM光フィルター用ガラスであって、重量%で表して、そのガラス組成が、 SiO_2 、35～55%、 Al_2O_3 、0～20%、 B_2O_3 、0～10%、 TiO_2 、1～35%、 CeO_2 、1～15%、 Li_2O 、0～10%、 Na_2O 、5～25%、 K_2O 、0～20%の範囲の50～150℃における平均熱膨張係数が $100\sim130\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率が75GPa以上、可視領域に光の吸収端を有し、波長1300nmにおける板厚1mm当たりの内部透過率が90%以上であることを特徴とするWDM光フィルター用ガラス。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面にバンドパスフィルタ用光学多層膜を形成するWDM光フィルター用ガラスであって、重量%で表して、そのガラス組成が、 SiO_2 、35～55%、 Al_2O_3 、0～20%、 B_2O_3 、0～10%、 TiO_2 、1～35%、 CeO_2 、1～15%、 Li_2O 、0～10%、 Na_2O 、5～25%、 K_2O 、0～20%の範囲のWDM光フィルター用着色ガラス。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のWDM光フィルター用ガラスであって、50～150℃における平均熱膨張係数が $100 \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、ヤング率が75 GPa以上であることを特徴とするWDM光フィルター用着色ガラス。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載のWDM光フィルター用ガラスであって、可視領域に光の吸収端を有し、波長1300nmにおける板厚1mm当たりの内部透過率が90%以上であることを特徴とするWDM光フィルター用着色ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光通信分野における光の波長分割多重化 (Wave-length Division Multiplexing: WDM) に使用される、特定の波長域のみを通過させるWDM光フィルター材料としてのWDM光フィルター用ガラスに関する。

20

【0002】

【従来の技術】

光フィルターと称されるものには、特定の波長をカットするもの、透過させるもの、光の透過を落とすものなどがある。前者の光フィルターには、特定の波長のみを透過するバンドパスフィルター、特定の波長のみをカットするノッチパスフィルター、特定の波長よりも短波長側の波だけを透過するローパスフィルター、特定の波長よりも長波長側の波だけを透過するハイパスフィルターなどがある。後者の光フィルターには、NDフィルターなどが代表的である。

【0003】

30

波長多重光通信では、波長が僅かに異なる光を合波したり、逆に、複数の波長成分を含んだ光から特定波長光を選択的に取り出すために分波することが行われ、バンドパスフィルターが用いられている。

【0004】

このような波長分割多重化 (WDM) システムの発展に伴うナローバンドパスフィルターは、WDM光フィルターと呼ばれ、特開平10-339825号公報、特表平10-512975号公報にて開示されており、その構成は、石英基板上に、 SiO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 などからなる誘電体多層膜を形成したものである。

【0005】

波長分割多重化 (WDM) システムの高精度化により、従来よりも高密度な波長多重光通信を行うために、WDM光フィルターの透過波長のバンド幅を狭くすることが求められている。透過波長のバンド幅を狭くすると、バンドの中心波長のも狭くなることから、わずかな温度変動による波長中心のずれも大きく影響することになる。このため、WDM光フィルター部材の使用温度の変動による屈折率変動を回避し、波長の温度シフトをゼロに近づけることが要求されている。

40

【0006】

温度シフトは、ガラスと誘電体多層膜の熱膨張係数に依存することが知られている。温度シフトをゼロに近づける方法として、ガラスの熱膨張係数と誘電体多層膜の熱膨張係数との差を考慮したガラスが特開2001-89184号公報、特開2001-48584号公報および特開2001-66425号公報等にて開示されている。

50

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開2001-66425号公報、特開2001-89184号公報に記載された、ガラス組成のガラスは脆く、ダイヤモンドカッターでダイシング加工しチップに切り出す際に端部がかけ、歩留が悪いという問題があった。

【0008】

また、特開2001-48584号公報においてはガラスセラミックス、即ち、結晶化ガラスが用いられているが、結晶化工程が必要で、その際には長時間の加熱処理を要することから、コスト高になるという問題があった。さらには、最終的に用いられるフィルターチップは、例えば、その寸法が1mm角程度と小さくかつ無色透明なので、視認性もしくは識別性にも問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

このような問題を解決するために、本発明者が、WDM光フィルター用に好適な物性値を有し、ガラス作製時における高温下での長時間の加熱処理を必要とせず、ガラスとした後も加工性がよく、さらには視認性もしくは識別性が良好で光の伝播特性も良好なガラスについて鋭意検討し、本発明のWDM光フィルター用ガラスを完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明は、表面にバンドパス用光多層膜を形成するWDM光フィルター用ガラスであって、重量%で表して、そのガラス組成が、 SiO_2 、35～55%、 Al_2O_3 、0～20%、 B_2O_3 、0～10%、 TiO_2 、1～35%、 CeO_2 、1～15%、 Li_2O 、0～10%、 Na_2O 、5～25%、 K_2O 、0～20%の範囲のWDM光フィルター用着色ガラスである。

【0011】

更に、本発明は、上記のWDM光フィルター用ガラスであって、50～150℃における平均熱膨張係数が $100 \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、ヤング率が75GPa以上、可視領域に光の吸収端を有し、波長1300nmにおける板厚1mm当たりの内部透過率が90%以上であることを特徴とするWDM光フィルター用着色ガラスである。

【0012】

【発明の実施の形態】

WDM光フィルター用ガラスにおける熱膨張係数については、最適な範囲が存在することが知られている。すなわち、熱膨張係数が小さい場合は、光学多層膜に十分な圧縮応力をかけることができず、フィルターの中心波長の温度シフトは正の方向に大きくなる。また、熱膨張係数が大きい場合は、温度シフトが負の方向に大きくなり、多層膜が剥離してしまうなどの問題が生じる。

【0013】

本発明者が、蒸着法により $\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5$ 系の3キャビティーバンドパスフィルターを作製し、確認したところ、50～150℃における好ましい平均熱膨張係数は $100 \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることがわかった。当該範囲内であれば多層膜に適度な圧縮応力をかけることができ、成膜方法にもよるが、フィルタ特性の温度依存性を限りなくゼロに近づけることができる。よって、本発明のWDM光フィルター用ガラスの好ましい平均熱膨張係数は、50～150℃において $100 \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

【0014】

ヤング率については、いわゆる強度とも密接に関係し、一般的にヤング率が高くなると材料の強度は高くなる傾向にある。本発明者が、実際に多層膜を形成したヤング率が異なる複数の基板を同条件でダイシング加工し、得られたチップ端部の欠けの程度を評価したところ、ヤング率が75GPa以上であれば、多層膜成膜時のガラスの欠けを許容範囲内に抑制できることを見いだすに至った。よって、本発明のWDM光フィルター用ガラスの好ましいヤング率は、切削・ダイシング加工時の作業温度下において、75GPa以上である。

10

20

30

40

50

【0015】

本発明において、本発明者が、必須成分に SiO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、付加的成分に Al_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O を用いたガラスを、各々の成分のガラス組成を調整しつつガラスを作製し、 $50\sim 150^\circ\text{C}$ における平均熱膨張係数が $100\sim 130\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、作業温度におけるヤング率が 75GPa であるWDM光フィルター用着色ガラスを得、本発明を完成させるに至った。

【0016】

前記各成分の役割およびガラス組成について、以下詳細に説明する。

【0017】

SiO_2 は、ガラスの骨格を形成するためにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの必須成分である。 SiO_2 のガラス組成が $35\text{wt}\%$ 未満では、ガラス状態が不安定となり失透などが生じやすく、安定したガラスとならない。一方、 $55\text{wt}\%$ を越えると、熱膨張係数が低くなりすぎる。

【0018】

Al_2O_3 は、ガラス状態を安定化させる効果があるとともに、熱膨張係数およびヤング率の調整をガラス組成の加減で行うためにガラスに導入される、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。但し、ガラス組成が $20\text{wt}\%$ を越えると、熱膨張係数が低くなりすぎる。

【0019】

B_2O_3 は、熱膨張特性並びにヤング率を調整することを目的とし、 $10\text{wt}\%$ まで含有できる。 $10\text{wt}\%$ を越えると熱膨張係数が大きくなりすぎたり、ヤング率が低くなりすぎるおそれがある。

【0020】

TiO_2 は、ガラスに好適な熱膨張係数を与え、且つヤング率を向上させるためにガラスに導入する本発明のWDM光フィルター用ガラスの必須成分である。同時に、 CeO_2 との共存により、可視部に強い吸収を与える。ガラス組成が $1\text{wt}\%$ 未満では、ガラスに好適な熱膨張係数を与え、且つヤング率を向上させる効果が得られない。一方、 $35\text{wt}\%$ を越えると SiO_2 との量比によってはガラスを形成しなくなる。ガラスを形成した場合でも、熱膨張係数が小さくなりすぎる傾向にある。

【0021】

CeO_2 は、熱膨張係数の調整、ヤング率の向上もしくは Ti イオンとの相互作用により3価の Ti イオンを生成させてガラスを赤褐色に着色するために、必須成分としてガラスに導入する。但し、 $1\text{wt}\%$ 未満ではその効果が得られない。ガラス組成が $15\text{wt}\%$ を越えると、他の成分との含量比によっては、ガラス状態が形成されなくなる。よって、 CeO_2 の好ましいガラス組成範囲は $1\sim 15\text{wt}\%$ である。

【0022】

Li_2O は、熱膨張係数やヤング率の調整のために導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。 $10\text{wt}\%$ をこえると、ガラスが不安定になり、失透などを発生しやすくなる。よって、 Li_2O の好ましいガラス組成範囲は $0\sim 10\text{wt}\%$ である。

【0023】

Na_2O は、熱膨張係数を高くするためにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの必須成分である。ガラス組成が $5\text{wt}\%$ 未満では、ガラスの熱膨張係数を高くする効果は得られない。一方、 $25\text{wt}\%$ を越えるとガラス状態が不安定になり、失透しやすいとともに、耐水性が損なわれヤケが発生しやすい。よって、 Na_2O の好ましいガラス組成範囲は $5\sim 25\text{wt}\%$ である。

【0024】

K_2O は、熱膨張係数を高くするためにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。ガラス組成が $20\text{wt}\%$ を越えると耐水性が損なわれる。よって、 K_2O の好ましいガラス組成範囲は $0\sim 20\text{wt}\%$ である。

【0025】

アルカリ土類金属の酸化物であるMgO、CaO、SrO、BaO、ZnO成分は、熱膨張係数の調整のためにガラスに導入することができる。本ガラス組成の場合、目的を損なわない範囲で含有は5%まで可能である。

【0026】

熱膨張係数については、請求の範囲内であれば多層膜に適度な圧縮応力をかけることにより、フィルタ特性の温度依存性をゼロに近づけることができる。

【0027】

ヤング率については、75GPa以上であれば、多層膜成膜時の基板の欠けを許容範囲内に抑制できる。

【0028】

ガラスの光透過特性については、波長1300nmを超えた波長領域、特に波長1500nmを超えた波長領域での透過率低下は、光通信の伝搬特性に悪影響を及ぼすので、板厚1mmにおける波長1300nmでの内部透過率が90%以上であることが必要である。一般的に、波長1300nmを超える波長域では光透過率が高い程、WDM光フィルター用ガラスとして良好な光通信の伝搬特性が得られ、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上である。

【0029】

しかし、波長が1300nm以下であれば、着色していても光通信に用いられる透過帯域には影響しないし、むしろ、ノイズとなる光を透過しないという利点を有する。なお、この着色はTi-Ceイオンの存在によるものである。

【0030】

【実施例】

以下、実施例をあげて本発明を説明する。ガラスの各成分の原料にそれぞれ相当する酸化物、炭酸塩、硝酸塩等を使用し、得られるガラスが表1の実施例1~7、表2の比較例1~9に記載した組成となるように、所定の割合で秤量し混合した。

【0031】

混合した前記原料を、容量2000ml、ロジウム10wt%を含有した白金製の坩堝に入れて、1400℃に昇温した電気炉内で、5時間熔融させた後、グラファイト製の型枠内に流しだし、予めガラス転移点付近に保持した電気炉内に投入し、2時間保持した後、室温まで冷却することで、厚さ、30mm、サイズ200mm×300mmのガラスブロックを得た。

【0032】

次いで、ガラスブロックを薄くスライスした後、円筒状に研削し、更に両面を研磨し、片方の研磨面にTa₂O₅とSiO₂を交互に堆積させて誘電体多層膜を得た。誘電体多層膜および反射防止膜の作製方法としては、例えば、RFイオンプレーティング法、マグネトロンスパッタリング法、プラズマイオンプレーティング法、蒸着法等があるが、本例では蒸着法により行った。その後、成膜していない側から、厚み1mmになるまで研削・研磨し、さらに、多層膜と反対側の研磨面に反射防止膜を成膜した。

【0033】

次いで、金属円盤にダイヤモンド粉を付着させたダイヤモンドカッターを回転させつつ、誘電体多層膜を成膜したガラス基板に非成膜面側から当てる、いわゆるダイシング加工により、厚さ、1mm、サイズ、1.5mm角のチップに切り出しを行った。

【0034】

このようにして作製したガラスについて、熱膨張係数、ヤング率、視認性および透過率について測定した。熱膨張係数は、温度範囲を50℃から150℃とし、シリカガラスを標準試料とした示差熱膨張計により測定した。ヤング率は5MHzのトランスデューサーを用いた超音波パルス法（シングアラウンド法）により、室温で測定した。また、視認性は、チップの位置確認ができるか否かから判断した。すなわち、誘電体多層膜および反射防止膜と同様に表面処理した30mm×30mmのガラス板にの上にチップを置き、

10

20

30

40

50

その位置を瞬時に確認できたものを○、確認できなかったものを×とした。なお、着色ガラスの場合、その色調も重要であるので、カッコの中にその色調も参考として明記した。透過率については、自記分光光度計（日立製作所製、U4000型）を用い、日本光学硝子工業会規格（JOGIS17-82）に準じて、板厚1mm当たりの波長1300nmの透過率（ T_{1300} ）を測定した。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
SiO ₂	42.8	42.0	40.0	41.0	46.7	47.8	38.4
Al ₂ O ₃	0	0.0	0.0	0.0	14.4	7.4	0.0
B ₂ O ₃	0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0
TiO ₂	22.8	24.6	21.7	21.8	3.4	3.5	28.4
CeO ₂	12.3	7.2	11.7	11.7	7.3	7.5	9.8
Li ₂ O	0	0	0	0	2.1	2.2	2.1
Na ₂ O	22.1	13.0	12.6	12.7	11.4	11.7	13.2
K ₂ O	0	13.2	14.1	12.8	14.7	15.0	8.1
合計	100	100	100	100	100	100	100
α_{50-150} ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	112	108	123	120	118	120	114
ヤング率	80	82	76	76	78	76	86
視認性(色)	○(赤褐色)	○(赤褐色)	○(赤褐色)	○(赤褐色)	○(褐色)	○(褐色)	○(赤褐色)
T_{1300} (%)	99.6	99.7	99.6	99.5	99.9	99.9	99.4

【0036】

表1は、本発明のWDM光フィルターに関わり、その組成物および各組成物のガラス組成が、重量%で表して、実施例1～7のガラスの組成物、重量%で表したそのガラス組成、50～150℃における平均熱膨張係数（ α_{50-150} ）、ヤング率の評価結果を示したものである。また、実施例1のガラスにおける板厚1mm当たりの内部透過率曲線を図1に示す。他の実施例もほぼ同様の傾向を示した。なお、参考までに透明である市販の光学ガラスの値も併せて示した。

【0037】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
SiO ₂	38.5	33.0	40.2	32.5	50.0	60.0	36.7	44.7	55.0
Al ₂ O ₃	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	24.2	8.7	9.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	19.8	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	5.3
TiO ₂	15.4	20.0	9.2	37.5	5.0	20.0	3.4	11.4	0.0
CeO ₂	22.1	8.0	3.5	3.0	5.0	5.0	7.3	0.0	0.0
Li ₂ O		2.0	0.0	2.0	1.0	1.0	2.1	2.2	2.4
Na ₂ O	11.9	20.0	21.2	13.5	14.0	12.0	11.4	11.5	12.4
K ₂ O	12.1	17.0	6.1	11.5	25.0	2.0	14.7	14.8	16.1
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
α_{50-150} ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)			135			97		118.0	115.0
ヤング率 (GPa)	ガラス化 しない	ガラス化 しない	70	ガラス化 しない	ガラス化 しない	86	ガラス化 しない	77.0	76.0
視認性(色)			○(褐色)			○(赤褐色)		×(淡黄色透明)	×(無色透明)
T_{1300} (%)			99.7			99.9		99.9	99.9

【0038】

表2は、前記組成および各含有物のガラス組成の範囲から外れた比較例1～9のガラスの組成物、その重量%で表したガラス組成、50～150℃における平均熱膨張係数（ α_5

0-150)、ヤング率の評価結果を示したものである。物性値としては、50～150℃における平均熱膨張係数およびヤング率を用いた。

【0039】

表1に示すように、本発明のWDM光フィルター用ガラスの組成物を用い、各組成物のガラス組成を前記範囲とした実施例1～5のガラスは、50～150℃における平均熱膨張係数が $100 \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、ヤング率が75GPa以上であることを全て満足した。

【0040】

なお、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnOから選ばれる少なくとも一種以上の酸化金属をガラス内に導入しても良い。

【0041】

それに比較して、表2に示すように、各組成物のガラス組成が前記組成から外れた比較例1～8のガラスは、50～150℃における平均熱膨張係数が $100 \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、ヤング率が75GPa以上あるいは視認性について満足しなかった。ここでは明記しなかったが、ガラス化しなかった場合には当然ながら透過率の評価はNGとなる。

【0042】

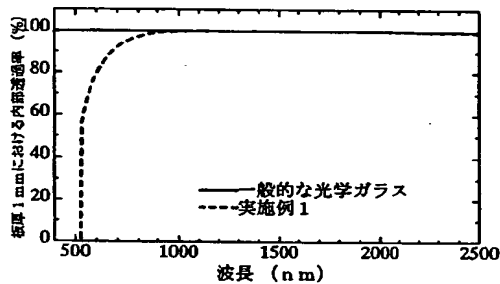
【発明の効果】

本発明のWDM光フィルター用ガラスは、前述のガラス組成およびガラス物性の範囲に限定することで、満足できる性能を示した。また、結晶化ガラスではないので、長時間の加熱処理が必要なく価格が安く抑えられた。さらに、必要な熱膨張係数が容易に得られたことで多層膜成膜時に発生する応力による基板の反りを改善するとともに、ヤング率を適切化することでチップの加工性に優れ、さらに視認性にも優れたガラスである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および一般的な光学ガラスの透過率曲線。

【図1】



フロントページの続き(51) Int. Cl.⁷

G 0 2 B 1/00

G 0 2 B 5/22

F I

G 0 2 B 1/00

G 0 2 B 5/22

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4G062 AA04 BB01 DA05 DA06 DB01 DB02 DB03 DC01 DC02 DC03
DD01 DE01 DF01 EA01 EA02 EA03 EB02 EB03 EC01 EC02
EC03 EC04 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FB03 FB04 FB05
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL03 FL04
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 NN05 NN10 NN15